

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年6月30日(30.06.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/138118 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 81/02 (2006.01) *G02B 6/38* (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/044776

(22) 国際出願日: 2021年12月6日(06.12.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2020-217122 2020年12月25日(25.12.2020) JP

(71) 出願人: ポリプラスチック株式会社 (POLYPLASTICS CO., LTD.) [JP/JP];
〒1088280 東京都港区港南二丁目1番1号 Tokyo (JP).

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(72) 発明者: 大西 克平 (OHNISHI Katsuhei);
〒4168533 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチック株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 正林 真之, 外(SHOBAYASHI Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-7-12 サピアタワー Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: POLY(ARYLENE SULFIDE) RESIN COMPOSITION, MOLDED ARTICLE, AND OPTICAL FERRULE

(54) 発明の名称: ポリアリーレンサルファイド樹脂組成物、成形品、及び光フェルール

(57) Abstract: Provided are: a poly(arylene sulfide) resin composition giving molded articles having excellent toughness; and a molded article and an optical ferrule which are produced using the poly(arylene sulfide) resin composition. The poly(arylene sulfide) resin composition comprises A) a poly(arylene sulfide) resin and (B) silica particles, wherein the poly(arylene sulfide) resin (A) has a melt viscosity of 35-80 Pa · s and the silica particles (B) have a low content of coarse particles having a particle diameter of 45 μm or larger, the components (A) and (B) being used respectively in given amounts.

(57) 要約: 靱性に優れる成形品を与えるポリアリーレンサルファイド樹脂組成物と、当該ポリアリーレンサルファイド樹脂組成物を用いて製造される成形品及び光フェルールとを提供すること。A) ポリアリーレンサルファイド樹脂と、(B) シリカ粒子とを含むポリアリーレンサルファイド樹脂組成物において、熔融粘度が35～80 Pa · sである(A) ポリアリーレンサルファイド樹脂と、粒子径45 μm以上の粗粉の含有量が少ない(B) シリカ粒子とを、それぞれ所定量用いる。



WO 2022/138118 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリアリーレンサルファイド樹脂組成物、成形品、及び光フェルール

技術分野

[0001] 本発明は、ポリアリーレンサルファイド樹脂組成物、成形品、及び光フェルールに関する。

背景技術

[0002] ポリフェニレンサルファイド樹脂に代表されるポリアリーレンサルファイド樹脂は、高い耐熱性、機械的物性、耐化学薬品性、寸法安定性、難燃性を有している。このため、ポリアリーレンサルファイド樹脂は、電気・電子機器部品材料、自動車機器部品材料、化学機器部品材料等に広く使用され、特に使用環境温度の高い用途に使用されている。

[0003] かかるポリアリーレンサルファイド樹脂の用途について、例えば、光ファイバー用のコネクタを構成する光フェルールの成形用途が知られている。光フェルールの成形用材料には、優れた寸法安定性、機械的特性、及び難燃性等が要求される。

[0004] 光フェルールの成形に好適に用いられるポリアリーレンサルファイド樹脂組成物としては、例えば、所定量の（Ａ）示差走査熱量計により測定した結晶化温度が250℃以上であるポリアリーレンサルファイド樹脂と、所定量の（Ｂ）シリカとを含むポリアリーレンサルファイド樹脂組成物が知られている（特許文献1を参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2000-273304号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 光通信網に接続して使用される情報通信端末において、通信される情報量

が日々増加している。このため、光フェルールにおいて、情報通信量の増加に対応するため、光ファイバーの数である芯数が増加している。

光フェルールの多芯化は、光フェルールを加工する際やアダプタに組み付ける際の、光フェルールの強度不足を招く。このような事情から、ポリアリーレンサルファイド樹脂組成物について、靱性のような機械的強度のさらなる向上が求められている。

[0007] 本発明は、上記の課題に鑑みなされたものであって、靱性に優れる成形品を与えるポリアリーレンサルファイド樹脂組成物と、当該ポリアリーレンサルファイド樹脂組成物を用いて製造される成形品及び光フェルールとを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、(A)ポリアリーレンサルファイド樹脂と、(B)シリカ粒子とを含むポリアリーレンサルファイド樹脂組成物において、熔融粘度が $35 \sim 80 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である(A)ポリアリーレンサルファイド樹脂と、粒子径 $45 \mu\text{m}$ 以上の粗粉の含有量が少ない(B)シリカ粒子とを、それぞれ所定量用いることにより上記の課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。より具体的には、本発明は以下のものを提供する。

[0009] (1) (A)ポリアリーレンサルファイド樹脂と、(B)シリカ粒子とを含むポリアリーレンサルファイド樹脂組成物であって、

(A)ポリアリーレンサルファイド樹脂の、温度 310°C 及びせん断速度 1200 sec^{-1} で測定した熔融粘度が $35 \sim 80 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、(A)ポリアリーレンサルファイド樹脂の含有量が、ポリアリーレンサルファイド樹脂組成物の質量に対して $25 \sim 40$ 質量%であり、

(B)シリカ粒子が、(B1)小粒子径シリカ粒子と、(B2)大粒子径シリカ粒子とを含み、

(B1)小粒子径シリカ粒子の含有量が、(A)ポリアリーレンサルファイド樹脂 100 質量部に対して、 $35 \sim 120$ 質量部であり、

(B2)大粒子径シリカ粒子の含有量が、(A)ポリアリーレンサルファ

イド樹脂 100 質量部に対して、100～240 質量部であり、

(B1) 小粒子径シリカ粒子の平均粒子径が、1 μm 以下であり、

(B2) 大粒子径シリカ粒子の平均粒子径が、2 μm 以上 10 μm 以下であり、

開口径 45 μm の篩で、湿式法で (B) シリカ粒子の試料を篩分した場合に、(B) シリカ粒子の試料の全質量に対する、篩上の (B) シリカ粒子の質量の比率が 10 質量 ppm 以下である、ポリアリーレンサルファイド樹脂組成物。

[0010] (2) (B) シリカ粒子が、(B1) 小粒子径シリカ粒子、及び (B2) 大粒子径シリカ粒子のみからなる、(1) に記載のポリアリーレンサルファイド樹脂組成物。

[0011] (3) (B) シリカ粒子の含有量が、(A) ポリアリーレンサルファイド樹脂 100 質量部に対して 150～300 質量部である、(1) 又は (2) に記載のポリアリーレンサルファイド樹脂組成物。

[0012] (4) (B1) 小粒子径シリカ粒子の質量と、(B2) 大粒子径シリカ粒子の質量との合計に対する、(B1) 小粒子径シリカ粒子の質量の比率が、14～43 質量%である、(1)～(3) のいずれか 1 つに記載のポリアリーレンサルファイド樹脂組成物。

[0013] (5) (1)～(4) のいずれか 1 つに記載のポリアリーレンサルファイド樹脂組成物からなる成形品。

[0014] (6) 1 以上の光ファイバーと、1 以上の光ファイバーを内包する樹脂部とを備え、

樹脂部が、(1)～(4) のいずれか 1 つに記載のポリアリーレンサルファイド樹脂組成物からなる光フェルール。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、韌性に優れる成形品を与えるポリアリーレンサルファイド樹脂組成物と、当該ポリアリーレンサルファイド樹脂組成物を用いて製造される成形品及び光フェルールとを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の実施形態について説明する。本発明は以下の実施形態に限定されない。

[0017] 《ポリアリーレンサルファイド樹脂組成物》

ポリアリーレンサルファイド樹脂組成物は、(A) ポリアリーレンサルファイド樹脂と、(B) シリカ粒子とを含む。

(A) ポリアリーレンサルファイド樹脂の溶融粘度は、 $35 \sim 80 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である。溶融粘度は、温度 310°C 及びせん断速度 1200 sec^{-1} で測定される。

(A) ポリアリーレンサルファイド樹脂の含有量は、ポリアリーレンサルファイド樹脂組成物の質量に対して $25 \sim 40$ 質量%である。

(B) シリカ粒子は、(B1) 小粒子径シリカ粒子と、(B2) 大粒子径シリカ粒子とを含む。

(B1) 小粒子径シリカ粒子の含有量は、(A) ポリアリーレンサルファイド樹脂 100 質量部に対して、 $35 \sim 120$ 質量部である。

(B2) 大粒子径シリカ粒子の含有量は、(A) ポリアリーレンサルファイド樹脂 100 質量部に対して、 $100 \sim 240$ 質量部である。

(B1) 小粒子径シリカ粒子の平均粒子径は、 $1 \mu\text{m}$ 以下である。

(B2) 大粒子径シリカ粒子の平均粒子径は、 $2 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下である。

開口径 $45 \mu\text{m}$ の篩で、湿式法で (B) シリカ粒子の試料を篩分した場合に、(B) シリカ粒子の試料の全質量に対する、篩上の (B) シリカ粒子の質量の比率が 10 質量 ppm 以下である。

[0018] 上記の要件を満たすポリアリーレンサルファイド樹脂組成物は、靱性に優れる成形品を与える。このため、上記のポリアリーレンサルファイド樹脂組成物光ファイバーを内包する光フェルールを製造するための材料として、好適に使用される。

[0019] 以下、ポリアリーレンサルファイド樹脂組成物が含有する、必須又は任意

の成分と、ポリアリーレンサルファイド樹脂組成物の製造方法とについて説明する。

[0020] [(A) ポリアリーレンサルファイド樹脂]

(A) ポリアリーレンサルファイド樹脂（以下、「PAS樹脂」とも記す）は、繰り返し単位として、 $-(Ar-S)-$ （なお、「Ar」はアリーレン基を示す）を主として構成された高分子化合物である。本実施形態では一般的に知られている分子構造のPAS樹脂を使用することができる。

[0021] アリーレン基としては、特に限定されないが、例えば、*p*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*o*-フェニレン基、置換フェニレン基、*p*, *p'*-ジフェニレンスルフォン基、*p*, *p'*-ビフェニレン基、*p*, *p'*-ジフェニレンエーテル基、*p*, *p'*-ジフェニレンカルボニル基、ナフタレン基等が挙げられる。このようなアリーレン基から構成されるアリーレンサルファイド基の中で、同一の繰り返し単位を用いたホモポリマーの他、用途によっては異種のアリーレンサルファイド基の繰り返しを含んだポリマーが好ましい。

[0022] 用途にもよるが、ホモポリマーとしては、アリーレン基として*p*-フェニレンサルファイド基を繰り返し単位とするホモポリマーが好ましい。*p*-フェニレンサルファイド基を繰り返し単位とするホモポリマーは、極めて高い耐熱性を持ち、広範な温度領域で高強度、高剛性、さらには高い寸法安定性を示す。このようなホモポリマーを用いることで、非常に優れた物性を備える成形品を得ることができる。

[0023] コポリマーとしては、上述したアリーレン基を含むアリーレンサルファイド基の中で相異なる2種以上のアリーレンサルファイド基の組み合わせを使用することができる。これらの中では、*p*-フェニレンサルファイド基と*m*-フェニレンサルファイド基を含む組み合わせが、耐熱性、成形性、機械的特性等の高い物性を備える成形品が得られるという点から好ましい。また、*p*-フェニレンサルファイド基を70mol%以上の割合で含むポリマーがより好ましく、80mol%以上の割合で含むポリマーがさらに好ましい。

なお、フェニレンサルファイド基を有するP A S樹脂は、ポリフェニレンサルファイド樹脂（以下、「P P S樹脂」とも記す）である。

これらのP A S樹脂の中では、2官能性ハロゲン芳香族化合物を主体とするモノマーから縮重合によって得られる実質的に直鎖状構造の高分子量ポリマーが、特に好ましく使用できる。本実施形態に用いるP A S樹脂は、異なる2種類以上の分子量のP A S樹脂を混合して用いてもよい。

直鎖状構造のP A S樹脂以外にも、縮重合させるときに、3個以上のハロゲン置換基を有するポリハロ芳香族化合物等のモノマーを少量用いて、部分的に分岐構造又は架橋構造を形成させたポリマーや、低分子量の直鎖状構造ポリマーを酸素等の存在下、高温で加熱して酸化架橋又は熱架橋により熔融粘度を上昇させ、成形加工性を改良したポリマーも挙げられる。

[0024] P A S樹脂は、従来公知の重合方法により製造することができる。一般的な重合方法により製造されたP A S樹脂は、通常、副生不純物等を除去するために、水あるいはアセトンを用いて数回洗浄する。また、その後さらに、酢酸、塩化アンモニウム等で洗浄してもよい。

[0025] (A) P A S樹脂は、温度310℃及びせん断速度1200 s e c⁻¹で測定した熔融粘度（以下、単に「熔融粘度」という。）として、上記混合系の場合も含め35～80 P a · sの熔融粘度を示す。混合系の場合は、混合後のP A S樹脂の熔融粘度が、上記範囲であればよい。

(A) P A S樹脂の引張破壊ひずみの高さと、P A S樹脂組成物の優れた流動性との両立の点から、(A) P A S樹脂の熔融粘度は、40～75 P a · sが好ましく、45～70 P a · sがより好ましい。

(A) P A S樹脂の熔融粘度は、重合条件を調整することによって分子量を調整する方法や、多官能モノマーの使用や熱酸化架橋等の方法によって分子鎖に架橋を導入する方法等により調整しうる。

[0026] (A) P A S樹脂が、2種以上のP A S樹脂を含む場合、樹脂組成物を調製する前に、予め、2種以上のP A S樹脂が熔融混練等の方法により混合されていてよい。P A S樹脂組成物を調製する際に、(B) シリカ粒子とと

もに、2種以上のPAS樹脂を別々に混合して均一化させてもよい。

[0027] (A) PAS樹脂の含有量は、PAS樹脂組成物の質量に対して25～40質量%であり、26～38質量%が好ましく、27～35質量%がより好ましい。

PAS樹脂組成物が、かかる範囲内の量の(A)PAS樹脂を含むことにより、所望する機械的特性と良好な成形性とを兼ね備える、PAS樹脂組成物を得やすい。

[0028] [(B) シリカ粒子]

(B) シリカ粒子は、(B1) 小粒子径シリカ粒子と、(B2) 大粒子径シリカ粒子とを含む。

(B1) 小粒子径シリカ粒子の含有量は、(A) PAS樹脂100質量部に対して、35～120質量部である。

(B2) 大粒子径シリカ粒子の含有量は、(A) PAS樹脂100質量部に対して、100～240質量部である。

(B1) 小粒子径シリカ粒子の平均粒子径は、1 μm 以下である。

(B2) 大粒子径シリカ粒子の平均粒子径は、2 μm 以上10 μm 以下である。

開口径45 μm の篩で、湿式法で(B)シリカ粒子の試料を篩分した場合に、(B)シリカ粒子の試料の全質量に対する、篩上の(B)シリカ粒子の質量の比率が10質量ppm以下である。

[0029] (B) シリカ粒子としては、上記の要件を満たす限りにおいて、従来公知の種々のシリカ粒子を用いることができる。ただし、(B)シリカ粒子は、開口径45 μm の篩で、湿式法で(B)シリカ粒子の試料を篩分した場合に、(B)シリカ粒子の試料の全質量に対する、篩上の(B)シリカ粒子の質量の比率が10質量ppm以下であり、7質量ppm以下が好ましく、5質量ppm以下がより好ましく、3質量ppm以下がさらに好ましい。

[0030] (B) シリカ粒子の好ましい例としては、バーナーを内蔵した反応容器内で該バーナーの燃焼熱により球状シリカ粉末を生成させる方法により製造さ

れたシリカ粉末が挙げられる。このようなシリカ粉末の製造方法としては、例えば、金属ケイ素粉末を爆燃させる方法、火炎加水分解法、火炎熔融法等の製造方法が知られている。

湿式法で製造された所謂コロイダルシリカを（Ｂ）シリカ粒子として用いることもできる。

[0031] しかしながら、このような方法で製造された（Ｂ）シリカ粒子には、不可避免的に粗大な粒子が含まれている。この点を踏まえ、本発明者らが検討したところ、シリカ粒子を含むＰＡＳ樹脂組成物において、シリカ粒子に包含される粗大粒子が、ＰＡＳ樹脂組成物の成形品の機械的特性に悪影響を与えることを本発明者らは見出した。

[0032] （Ｂ）シリカ粒子における粒子径 $4.5\mu\text{m}$ 超の粗粉の含有量を低減させる方法は特に限定されない。典型的な方法としては、篩分けが挙げられる。篩分けは、乾式で行われても、湿式で行われてもよい。気流による分級も、（Ｂ）シリカ粒子から粗粉を除く方法として適用可能である。

[0033] （Ｂ）シリカ粒子は、（Ｂ１）小粒子径シリカ粒子と、（Ｂ２）大粒子径シリカ粒子とを含む。（Ｂ１）小粒子径シリカ粒子の平均粒子径は、 $1\mu\text{m}$ 以下である。（Ｂ２）大粒子径シリカ粒子の平均粒子径は、 $2\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下である。（Ｂ）シリカ粒子は、所望する効果が損なわれない範囲で、（Ｂ１）小粒子径シリカ粒子、及び（Ｂ２）大粒子径シリカ粒子のいずれにも該当しない（Ｂ３）その他のシリカ粒子を含んでいてもよい。

（Ｂ）シリカ粒子の質量に対する、（Ｂ１）小粒子径シリカ粒子の質量と、（Ｂ２）大粒子径シリカ粒子の質量との合計の比率は、 80% 質量以上が好ましく、 90% 質量以上がより好ましく、 95% 質量以上がさらに好ましく、 100% 質量%が特に好ましい。

つまり、（Ｂ）シリカ粒子は、（Ｂ１）小粒子径シリカ粒子、及び（Ｂ２）大粒子径シリカ粒子のみからなるのが好ましい。

[0034] （Ｂ１）小粒子径シリカ粒子の平均粒子径、及び（Ｂ２）大粒子径シリカ粒子の平均粒子径は、レーザー回折・散乱法により測定した粒度分布におけ

る積算値50%のメジアン径を意味する。

[0035] (B) シリカ粒子全体として、開口径45 μm の篩で、湿式法で(B) シリカ粒子の試料を篩分した場合に、(B) シリカ粒子の試料の全質量に対する、篩上の(B) シリカ粒子の質量の比率が10質量ppm以下であればよい。

(B1) 小粒子径シリカ粒子について、上記の方法に従って、粒子径45 μm 超の粗大粒子の質量の比率を測定した場合、(B1) 小粒子径シリカ粒子の試料の全質量に対する、篩上の(B1) 小粒子径シリカ粒子の質量の比率は、10質量ppm超であってもよいが、10質量ppm以下が好ましく、7質量ppm以下がより好ましく、5質量ppm以下がさらに好ましく、3質量ppm以下が特に好ましい。

(B2) 大粒子径シリカ粒子について、上記の方法に従って、粒子径45 μm 超の粗大粒子の質量の比率を測定した場合、(B2) 大粒子径シリカ粒子の試料の全質量に対する、篩上の(B2) 小粒子径シリカ粒子の質量の比率は、10質量ppm以下が好ましく、7質量ppm以下がより好ましく、5質量ppm以下がさらに好ましく、3質量ppm以下が特に好ましい。

[0036] (B) シリカ粒子の質量に対する、粒子径45 μm 超の粗大粒子の比率を測定する方法は、より具体的には、以下の1)～6)の工程を含む方法が好ましい。

分散媒としては、例えば、濃度5質量%のエチレングリコール水溶液を用いることができる。

分散媒の使用量は、(B) シリカ粒子の試料を分散媒中に良好に分散させることができる限り特に限定されない。分散媒中に(B) シリカ粒子を分散させる際には、(B) シリカ粒子と分散媒とが入った容器を振盪したり、容器に超音波を印加したりすればよい。

1) (B) シリカ粒子の試料100gを秤量する。

2) 容器中で、(B) シリカ粒子の試料100gを分散媒中に分散させる。

3) 分散媒中に分散された(B) シリカ粒子の試料100gを、開口径45

μm の篩上に注ぐ。

4) 篩に対して超音波を印加し、シリカ粒子の凝集体をほぐしつつ、粒子径 $4.5\ \mu\text{m}$ 以下のシリカ粒子を、篩を通過させる。

5) 粒子径 $4.5\ \mu\text{m}$ 超の粗大なシリカ粒子が付着した状態の篩を乾燥器内で乾燥させる。

6) 乾燥された篩に付着する、粗大なシリカ粒子の質量 $W\ (\text{g})$ を測定する。

上記の方法で測定された W の値を用いて、(B) シリカ粒子の質量に対する、粒子径 $4.5\ \mu\text{m}$ 超の粗大粒子の比率である粗大粒子比率 (質量 ppm) が下記式により算出される。

$$\text{粗大粒子比率 (質量 ppm)} = W / 100 \times 1000000$$

[0037] (B1) 小粒子径シリカ粒子の質量と、(B2) 大粒子径シリカ粒子の質量との合計に対する、(B1) 小粒子径シリカ粒子の質量の比率は、 $14 \sim 43$ 質量%が好ましく、 $16 \sim 40$ 質量%がより好ましく、 $20 \sim 35$ 質量%がさらに好ましい。

[0038] PAS樹脂組成物中の (B) シリカ粒子の含有量は、(B1) 小粒子径シリカ粒子の含有量と、(B2) 大粒子径シリカ粒子の含有量が上記の条件を満たす限り特に限定されない。PAS樹脂組成物の機械的強度や成形時の寸法精度の点から、(B) シリカ粒子の含有量は、(A) PAS樹脂 100 質量部に対して $150 \sim 300$ 質量部が好ましく、 $170 \sim 290$ 質量部がより好ましく、 $200 \sim 270$ 質量部がさらに好ましい。

[0039] [その他の成分]

PAS樹脂組成物は、上記成分の他に、所望する効果を阻害しない範囲で、所望の物性付与のために、(B) シリカ粒子以外の無機充填剤、有機充填剤、難燃剤、結晶化促進剤、結晶核剤、各種酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、光安定剤、耐候性安定剤、腐食防止剤、染料や顔料等の着色剤、カーボンブラック、シランカップリング剤等の靱性改良剤、離型剤、潤滑剤、可塑剤等の添加剤を含んでいてもよい。

P A S樹脂組成物の精密成形性や、P A S樹脂組成物からなる成形品の機械的特性や異方性の点で、P A S樹脂組成物は、(B)シリカ粒子以外の無機充填剤、及び有機充填剤を含まないのが好ましい。

[0040] [P A S樹脂組成物の製造方法]

P A S樹脂組成物の製造方法は、この樹脂組成物中の成分を均一に混合できる方法であれば特に限定されず、従来知られる樹脂組成物の製造方法から適宜選択することができる。例えば、1軸又は2軸押出機等の熔融混練装置を用いて、各成分を熔融混練して押出した後、得られた樹脂組成物を粉末、フレーク、ペレット等の所望の形態に加工する方法が挙げられる。

[0041] 《成形品》

成形品は、上記のP A S樹脂組成物からなる。成形品は、上記のP A S樹脂組成物を、射出成形、押出成形等の公知の成形方法により製造される。

[0042] 《光フェルール》

光フェルールは、1以上の光ファイバーと、前述の1以上の光ファイバーを内包する樹脂部とを備え、樹脂部が前述のP A S樹脂組成物からなる。

このような光フェルールにおける樹脂部では、光ファイバー間等の位置に厚さ数百 μ m程度の薄肉部がある場合がある。しかし、前述のP A S樹脂組成物は、引張破壊ひずみのような機械的特性に優れる成形品を与える。また、P A S樹脂組成物は、優れた流動性も兼ね備えている。このため、前述のP A S樹脂組成物を用いて上記の樹脂部を成形することにより、寸法精度、及び強度に優れる光フェルールを製造できる。

光フェルールの形状やサイズは特に限定されない。一般的な光フェルールのサイズは、3mm×7mm×8mmである。

光フェルールは、典型的には、光ファイバーをインサート材とし、前述のP A S樹脂組成物を用いてインサート成形することにより製造される。通常、このようにして光フェルールを形成する際には、光ファイバーが露出する端面を研磨したうえで、ファイバー同士が接触するように2つの光フェルールが、押し付けられて組み付けられる。

従来、光フェルールでは、 $3\text{ mm} \times 7\text{ mm}$ の面に従来4～12芯が収められていたところ、光フェールの多芯化が進み、最近では、24芯やそれ以上に芯数が増加している。一般的に光ファイバーの芯数が増加すると光フェールの強度は弱くなるため、特に芯数の多い光フェールでは組付け時の破損を避けるため、より高靱性の樹脂材料が求められる。前述のPAS樹脂組成物は靱性に優れるため、多芯化された光フェールであっても、良好に加工やアダプタへの組み付けができる。

実施例

[0043] 以下、実施例及び比較例を示し、本実施形態を具体的に説明するが、本実施形態はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0044] [実施例1～9、及び比較例1～3]

実施例及び比較例ではPAS樹脂組成物の材料として、以下の材料を用いた。

[0045] <(A) 成分：PAS樹脂>

A1：PPS樹脂、フォートロンKPS（（株）クレハ製、熔融粘度 $20\text{ Pa} \cdot \text{s}$ （せん断速度 1200 sec^{-1} 、 310°C ））

A2：PPS樹脂、フォートロンKPS（（株）クレハ製、熔融粘度 $30\text{ Pa} \cdot \text{s}$ （せん断速度 1200 sec^{-1} 、 310°C ））

A3：PPS樹脂、フォートロンKPS（（株）クレハ製、熔融粘度 $130\text{ Pa} \cdot \text{s}$ （せん断速度 1200 sec^{-1} 、 310°C ））

（PPS樹脂の熔融粘度の測定）

東洋精機製作所製キャピログラフを用い、バレル温度 310°C 、せん断速度 1200 sec^{-1} での熔融粘度を測定した。キャピラリーとして $1\text{ mm} \phi \times 20\text{ mm L}$ のフラットダイを使用した。結果を表1に示す。

[0046] <(B) 成分：シリカ粒子>

小粒子径シリカB1（平均粒子径 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $45\text{ }\mu$ 超の粗粉含有率0質量ppm、（株）アドマテックス製、アドマファインSC2500-SQ）

小粒子径シリカB1'（平均粒子径 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $45\text{ }\mu$ 超の粗粉含有率10

0質量ppm、(株)アドマテックス製、アドマファインSO-C2)

大粒子径シリカB2(平均粒子径4.2 μ m、45 μ 超の粗粉含有率0質量ppm、デンカ(株)製、FB-5SDC)

[0047] <その他の成分>

シランカップリング剤(アルコキシシラン化合物:信越化学工業(株)製、KBE-903P)

[0048] それぞれ表1に記載の量の各成分をシリンダー温度320℃の二軸押出機で熔融混練して、実施例及び比較例のPAS樹脂組成物のペレットを作製した。

[0049] 得られた各実施例・比較例のペレットを用いて、下記の方法に従って引張破壊ひずみの測定と、熔融粘度の測定とを行った。これらの測定結果を表1に記す。なお、熔融粘度については、600Pa $\cdot$ s以下を○と判定し、600Pa $\cdot$ s超を×と判定した。

[0050] <引張破壊ひずみの測定>

上記ペレットを用いて、射出成形により、シリンダー温度320℃、金型温度150℃で、ISO3167に準じた試験片(幅10mm、厚み4mm t)を作製した。この試験片を用い、ISO527-1, 2に準じて引張破壊ひずみ(%)を測定した。

引張破壊ひずみの値が0.8%以上である場合を○と判定し、0.8%未満である場合を×と判定した。

<流動性: 熔融粘度(Pa $\cdot$ s)>

東洋精機製作所製キャピログラフを用い、バレル温度310℃、せん断速度1000sec⁻¹での熔融粘度を測定した。キャピラリーとして1mm ϕ ×20mmLのフラットダイを使用した。

[0051]

[表1]

		実施例									比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8
(A) 成分 (質量部)	A1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	93	—	—	—	—	—	93	—
	A2	77	77	77	77	77	62	40	77	77	—	93	77	62	40	16	—	93
	A3	23	23	23	23	23	38	60	23	23	7	7	23	38	60	84	7	7
ポリマー 溶融粘度 (Pa・s)		40	40	40	40	40	50	70	40	40	20	30	40	50	70	100	20	30
(B) 成分 (質量部)	B1	35	39	52	54	70	70	70	97	120	—	—	—	—	—	—	70	70
	B1'	—	—	—	—	—	—	—	—	—	70	70	70	70	70	70	—	—
	B2	211	117	104	240	176	176	176	129	174	176	176	176	176	176	176	176	176
(B) 成分の 総含有量 (質量部)		246	156	156	294	246	246	246	227	294	246	246	246	246	246	246	246	246
小粒子径シリカ粒子の 質量の比率 (質量%)		14.3	25.0	33.3	18.3	28.6	28.6	28.6	42.9	40.9	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6
シラン カップリング剤 (質量部)		1.4	1.0	1.0	1.6	1.4	1.4	1.4	1.3	1.6	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
引張 破壊 ひずみ	%	0.9	1.0	1.0	0.9	0.9	1.0	1.1	0.9	0.9	0.6	0.6	0.7	0.7	0.8	0.9	0.7	0.7
	判定	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	○	×	×
溶融 粘度	Pa・s	460	360	350	500	450	500	540	430	470	280	400	440	490	550	650	310	420
	判定	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×

[0052] 実施例1～9によれば、溶融粘度が、35～80 Pa・sである(A) P A S樹脂と、平均粒子径が1 μ m以下である(B1) 小粒子径シリカ粒子と、平均粒子径が2 μ m以上10 μ m以下である(B2) 大粒子径シリカ粒子とをそれぞれ所定量含み、シリカ粒子(B)の質量に対する粒子径45 μ m以上の粗大シリカ粒子の質量の比率が10質量ppm以下であるポリアリーレンサルファイド樹脂は、優れた引張破壊ひずみと、優れた流動性とを兼ね備えることが分かる。従って、本実施形態のP A S樹脂組成物は、光フェーリングの成形に用いられるP A S樹脂組成物に適していることが分かる。

請求の範囲

[請求項1]

(A) ポリアリーレンサルファイド樹脂と、(B) シリカ粒子とを含むポリアリーレンサルファイド樹脂組成物であって、

前記(A) ポリアリーレンサルファイド樹脂の、温度310℃及びせん断速度1200 s e c⁻¹で測定した溶融粘度が35～80 Pa・sであり、

前記(A) ポリアリーレンサルファイド樹脂の含有量が、前記ポリアリーレンサルファイド樹脂組成物の質量に対して25～40質量%であり、

前記(B) シリカ粒子が、(B1) 小粒子径シリカ粒子と、(B2) 大粒子径シリカ粒子とを含み、

前記(B1) 小粒子径シリカ粒子の含有量が、前記(A) ポリアリーレンサルファイド樹脂100質量部に対して、35～120質量部であり、

前記(B2) 大粒子径シリカ粒子の含有量が、前記(A) ポリアリーレンサルファイド樹脂100質量部に対して、100～240質量部であり、

前記(B1) 小粒子径シリカ粒子の平均粒子径が、1 μm以下であり、

前記(B2) 大粒子径シリカ粒子の平均粒子径が、2 μm以上10 μm以下であり、

開口径45 μmの篩で、湿式法で前記(B) シリカ粒子の試料を篩分した場合に、前記(B) シリカ粒子の試料の全質量に対する、篩上の前記(B) シリカ粒子の質量の比率が10質量ppm以下である、ポリアリーレンサルファイド樹脂組成物。

[請求項2]

前記(B) シリカ粒子が、前記(B1) 小粒子径シリカ粒子、及び前記(B2) 大粒子径シリカ粒子のみからなる、請求項1に記載のポリアリーレンサルファイド樹脂組成物。

- [請求項3] 前記（B）シリカ粒子の含有量が、前記（A）ポリアリーレンサルファイド樹脂100質量部に対して150～300質量部である、請求項1又は2に記載のポリアリーレンサルファイド樹脂組成物。
- [請求項4] 前記（B1）小粒子径シリカ粒子の質量と、前記（B2）大粒子径シリカ粒子の質量との合計に対する、前記（B1）小粒子径シリカ粒子の質量の比率が、14～43質量％である、請求項1～3のいずれか1項に記載のポリアリーレンサルファイド樹脂組成物。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の前記ポリアリーレンサルファイド樹脂組成物からなる成形品。
- [請求項6] 1以上の光ファイバーと、1以上の前記光ファイバーを内包する樹脂部とを備え、
前記樹脂部が、請求項1～4のいずれか1項に記載のポリアリーレンサルファイド樹脂組成物からなる光フェルール。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/044776

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C08L 81/02**(2006.01)i; **C08K 3/36**(2006.01)i; **G02B 6/38**(2006.01)i

FI: C08L81/02; C08K3/36; G02B6/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L1/00-101/14; C08K3/00-13/08; G02B6/24; 6/255; 6/36-6/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-204252 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) 25 July 2000 (2000-07-25) entire text	1-6
A	JP 2000-273304 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) 03 October 2000 (2000-10-03) entire text	1-6
A	JP 2019-183156 A (POLYPLASTICS CO) 24 October 2019 (2019-10-24) entire text	1-6
A	JP 06-184442 A (HOECHST CELANESE CORPORATION) 05 July 1994 (1994-07-05) entire text	1-6
A	JP 2017-500404 A (TICONA LLC) 05 January 2017 (2017-01-05) entire text	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 February 2022

Date of mailing of the international search report

15 February 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/044776

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2000-204252	A	25 July 2000	US	2002/0055582	A1	
				entire text			
				WO	2000/042108	A1	
				EP	1065246	A1	
JP	2000-273304	A	03 October 2000	US	6395818	B1	
				entire text			
				EP	1038922	A2	
				EP	1457526	A2	
JP	2019-183156	A	24 October 2019	(Family: none)			
JP	06-184442	A	05 July 1994	EP	588591	A1	
				entire text			
				CA	2105211	A1	
JP	2017-500404	A	05 January 2017	US	2015/0064437	A1	
				entire text			
				US	2018/0015648	A1	
				WO	2015/031233	A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 81/02(2006.01)i; C08K 3/36(2006.01)i; G02B 6/38(2006.01)i FI: C08L81/02; C08K3/36; G02B6/38										
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08L1/00-101/14; C08K3/00-13/08; G02B6/24; 6/255; 6/36-6/40 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table> 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2022年									
日本国実用新案登録公報	1996-2022年									
日本国登録実用新案公報	1994-2022年									
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
A	JP 2000-204252 A（出光石油化学株式会社）25.07.2000（2000-07-25） 全文	1-6								
A	JP 2000-273304 A（出光石油化学株式会社）03.10.2000（2000-10-03） 全文	1-6								
A	JP 2019-183156 A（ポリプラスチックス株式会社）24.10.2019（2019-10-24） 全文	1-6								
A	JP 06-184442 A（ヘキスト・セラニーズ・コーポレーション）05.07.1994（1994-07-05） 全文	1-6								
A	JP 2017-500404 A（ティコナ・エルエルシー）05.01.2017（2017-01-05） 全文	1-6								
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。										
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献										
国際調査を完了した日 07.02.2022		国際調査報告の発送日 15.02.2022								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 藤井 明子 4J 5813 電話番号 03-3581-1101 内線 3457								

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/044776

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2000-204252	A	25.07.2000	US	2002/0055582	A1	
				全文			
				WO	2000/042108	A1	
				EP	1065246	A1	
JP	2000-273304	A	03.10.2000	US	6395818	B1	
				全文			
				EP	1038922	A2	
				EP	1457526	A2	
JP	2019-183156	A	24.10.2019	(ファミリーなし)			
JP	06-184442	A	05.07.1994	EP	588591	A1	
				全文			
				CA	2105211	A1	
JP	2017-500404	A	05.01.2017	US	2015/0064437	A1	
				全文			
				US	2018/0015648	A1	
				WO	2015/031233	A1	